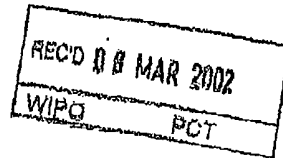


PCT/DE 00 / 03409

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 47 908.9

**Anmeldetag:** 06. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:** Alceru Schwarza GmbH, Rudolstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern

**IPC:** C 08 L, C 08 B, D 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weihmayer

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

A 9181  
06/00  
EDV-L



Alceru Schwarza GmbH  
07407 Rudolstadt

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung  
von cellulosischen Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, bei dem man (a) Zellstoff und ein wasserhaltiges Aminoxid unter Bildung einer Suspension mischt, (b) aus der Suspension unter Wasserverdampfung eine Celluloselösung bildet, (c) die Celluloselösung durch einen Luftspalt in ein Fällbad extrudiert, das eine wässrige Aminoxidlösung enthält, und dort zu Formkörpern koagulierte, (d) die Formkörper durch eine wässrige Waschlösung leitet, in der restliches Aminoxid aus den Formkörpern ausgewaschen wird, und (e) wässrige Aminoxidlösungen aus den Stufen (c) und/oder (d) nach Konzentrierung in die Stufe (a) zurückführt, wobei eine Eigenschaft bzw. ein physikalisches Verhalten der Lösungen gemessen und aufgrund der Meßwerte die Zusammensetzung der Lösungen geregelt werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens mit einem mit Dosierorganen bestückten Anmischeapparat, einer an den Anmischeapparat angeschlossenen Löse- und Eindampfungseinrichtung, einer an die Löse- und Eindampfungseinrichtung über eine Leitung angeschlossenen Extrusionseinrichtung mit einem nachgeschalteten Fällbad, wenigstens einem Waschbad, das eine stark verdünnte, wässrige Aminoxidlösung enthält, sowie Einrichtungen zur Messung einer Eigenschaft der Lösung(en) zwecks Überwachung ihrer Zusammensetzung. Unter die Eigenschaft der Celluloselösung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein messbares physikalisches Verhalten der Lösung fallen.

Die Eigenschaften der nach dem Aminoxidverfahren hergestellten cellulosischen Formkörper, insbesondere die textilphysikalischen Eigenschaften der ersponnenen Fasern und Filamente hängen in hohem Maße von der Zusammensetzung der Extrusionslösung ab. Zur Einhaltung optimaler Eigenschaften ist es daher erwünscht, die Zusammensetzung der Lösung zu überwachen und Schwankungen in engen Grenzen zu halten. Bei einem kontinuierlichen Verfahren wie dem vorliegenden Aminoxidverfahren ist die Prozessüberwachung für eine wirtschaftliche Fahrweise von Bedeutung. Es ist daher wichtig, auch die Konzentrationen der wässrigen Aminoxidlösungen in den Stufen (c), (d) und (e) zu messen und die Lösungszusammensetzungen zu regeln.

Aus WO 94/28212 ist es bekannt, von Zeit zu Zeit eine Probe der dem Extrusionsapparat zufließenden Spinnlösung zu entnehmen und ihren Brechungsindex zu messen. Dieser soll bei 60°C in dem Bereich von 1,489 bis 1,491 liegen, damit Extrusionsprodukte mit zufriedenstellenden Eigenschaften erhalten werden. Es ist ferner bekannt, den Brechungsindex der wässrigen Aminoxidlösungen innerhalb bestimmter Grenzen zu halten. So soll der Brechungsindex der wässrigen Aminoxidlösung für das Fällbad bei 60°C zwischen 1,3644 und 1,3708 liegen, während für die konzentrierte Aminoxidlösung für die Bildung der Zellstoffsuspension der Brechungsindex in dem Bereich von 1,4620 bis 1,4628 liegen kann, ohne daß Dosierorgane betätigt oder die Verdampfungsbedingungen verändert werden müssen. Die Überwachung des Brechungsindex der Lösung in einem mehr oder weniger breiten Bereich erlaubt keine exakte Regelung der Zusammensetzung der Lösung. Außerdem versagt dieses Verfahren bei Lösungen mit starker Lichtabsorption und/oder -streuung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern nach dem Aminoxidverfahren zu schaffen, bei dem die Zusammensetzung der Spinnlösung genau überwacht werden kann. Die Regelung der Zusammensetzung soll genauer erfolgen als dies aufgrund eines Brechungs-

indexbereiches möglich ist. Darüber hinaus soll ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern nach dem Aminoxidverfahren geschaffen werden, bei dem die Zusammensetzung der Lösung mit möglichst geringer Verzögerung geregelt wird, damit auftretende Schwankungen in der Zusammensetzung in engen Grenzen gehalten werden können. Insbesondere soll auch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren geschaffen werden, bei dem die Zusammensetzungen der verschiedenen im Verfahrensverlauf auftretenden Lösungen auch dann geregelt werden können, wenn die Brechungsindexmessung unbrauchbar ist, weil die Lösungen das Licht zu stark absorbieren oder streuen. Schließlich soll auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens geschaffen werden, durch die Änderungen der Zusammensetzung von Lösungen des Aminoxidverfahrens, und zwar sowohl Spinnlösungen als auch cellulosfreien, wässrigen Aminoxidlösungen in engen Grenzen gehalten oder eliminiert werden können. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine nicht-optische Eigenschaft wenigstens einer der genannten Lösungen mißt und die Abweichung(en) des Meßwerts bzw. der Meßwerte von einem vorgegebenen Sollwert zur Regelung der Zusammensetzung(en) dieser Lösung(en) benutzt. Anders als das oben genannte Verfahren mit Messung des Brechungsindexes wird erfindungsgemäß kein Toleranzbereich der Meßgröße vorgegeben. Abweichungen des Meßwertes von einem bestimmten Sollwert lösen unmittelbar einen Eingriff an den Stellgliedern des Regelkreises aus. Es wird daher eine striktere Regelung der Lösungszusammensetzung erreicht als sie möglich ist, wenn die Regelung erst aktiviert wird, wenn der Meßwert einen vorgegebenen Toleranzbereich verläßt. Die Messung einer nicht-optischen Eigenschaft der Lösungen setzt zudem nicht die Durchsichtigkeit der Lösungen für das Licht der benutzten Wellenlänge voraus.

Daher können auch Spinnlösungen, die definierte Anteile an Zusatzstoffen, wie z.B. Titandioxid, Farb- oder Füllstoffe enthalten, und im Prozess anfallende Aminoxydlösungen, die durch Verunreinigungen stark gefärbt sind, überwacht und in Bezug auf ihre Konzentration geregelt werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wählt man als die zu messende nicht-optische Eigenschaft der Lösung die Dielektrizitätskonstante, die induktive Leitfähigkeit, die Mikrowellenabsorption, die Dichte, den Wassergehalt oder die Ultraschallgeschwindigkeit. Durchsichtige und undurchsichtige Lösungen im Prozess können mittels Messungen der gleichen Eigenschaft überwacht werden, wodurch der Meß- und Regelaufwand minimiert werden kann.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens mißt man die Temperatur der Lösung bei oder kurz vor oder nach der Messung einer der genannten Lösungseigenschaften und kompensiert man den Meßwert aufgrund der gemessenen Temperatur. Da die Temperatur der Lösung variieren kann, müssen die Meßwerte auf eine Bezugstemperatur umgerechnet werden, bei der der Meßwert der betreffenden Eigenschaft der Lösung von Soll-Zusammensetzung bekannt ist, mit dem der aktuelle Meßwert zu vergleichen ist. Die Bezugstemperatur, auf die die Meßwerte umgerechnet werden, ist beispielsweise 50°C oder 60°C.

Vorzugsweise mißt man die Eigenschaft der Lösung in-line. Die in-line-Messungen erlauben nicht nur eine schnelle Ermittlung der Lösungszusammensetzung bei geringem Strömungswiderstand, sondern sie vermeiden bei Spinnlösungen auch das durch die Zersetzlichkeit der Lösung bestehende Sicherheitsrisiko, das beispielsweise in Toträumen der Leitung (z.B. Probenahmestutzen) durch das mögliche Einsetzen von run-away-Reaktionen besteht.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens greift man zur Regelung der Lösungszusammensetzung in die Dosierung der Komponenten in Stufe (a), (b) bzw. (d) ein. Wird z.B. eine Änderung der Zusammensetzung der Spinnlösung aufgrund der Eigenschaftsmessung festgestellt, ist ein Eingriff in die Dosierung der Komponenten Zellstoff und/oder Lösungsmittel NMMO/H<sub>2</sub>O notwendig. Zur Korrektur der Zusammensetzung der Fällbadiösung kann es erforderlich werden, in die Dosierung der dem Fällbad zulaufenden Waschlösung einzugreifen oder die Wasserdosierung zur Waschlösung zu verändern.

Bei einer anderen Ausführungsform des Verfahrens greift man zur Regelung der Lösungszusammensetzung in die Betriebsbedingungen der Stufe (b) oder/und der Stufe (e) ein. Ergeben die Messungen eine unerwünschte Verschiebung des Verhältnisses NMMO/H<sub>2</sub>O der Spinnlösung, so kann dies in der Stufe (b) korrigiert werden, indem die Wasserverdampfung in dieser Stufe gedrosselt oder verstärkt wird. Ebenso kann die Konzentration der in die Stufe (a) zurückzuführenden wässrigen Aminoxidlösung durch Eingriff in die Konzentrierungs- bzw. Eindampfungsstufe geregelt werden.

Die Aufgabe wird ferner bei der eingangs genannten Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der Leitung oder einem Behälter, die bzw. der die zu überwachende Lösung enthält, ein Gerät zur Messung einer nicht-optischen Eigenschaft der Lösung angeordnet ist, und daß das Meßgerät zusammen mit strömungsmäßig vorgeschalteten Dosierorganen oder Eindampfeinrichtungen Regelkreise zur Regelung der Lösungszusammensetzung bildet. Das Meßgerät liefert einen Meßwert der Lösung, wie z.B. ihre Dielektrizitätskonstante oder Dichte, der zu Signalen für die Verstellung von Stellorganen, wie z.B. der Änderung der Geschwindigkeit von Dosierorganen oder der Änderung der Wärmeleistung der Eindampfapparate umgeformt wird.

Vorzugsweise umfaßt das Meßgerät ein Gerät zur Messung der Lösungstemperatur und eine Temperaturkompensation des von dem Meßgerät gelieferten Meßwerts. Das Meßgerät liefert dann schon temperaturkompensierte Meßwerte, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit den vorgegebenen, auf eine bestimmte Temperatur bezogenen Werten der Lösungen von Soll-Zusammensetzung möglich ist.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand der Zeichnung näher erläutert, die das schematische Fließbild einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt.

Wasserhaltiger Zellstoff und ein Gemisch aus N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser werden durch die Dosierorgane 1<sup>a</sup> bzw. 1<sup>b</sup> in einen kontinuierlich arbeitenden Annaischoapparat 2 eingespeist. Der Apparat 2 kann ein Mehrwellenapparat sein, wie er in DE-C-198 37 210.8 beschrieben ist. Dem Apparat 2 ist eine Löse- und Eindampfungseinrichtung 3 nachgeschaltet, in der die in Apparat 2 gebildete Suspension aus Zellstoff und NMMO/H<sub>2</sub>O durch Wärmezufuhr und Unterdruck unter Wasserverdampfung in eine Lösung überführt wird. Ein geeignetes Verfahren hierzu ist aus DE-A-44 41 468.8 bekannt. An die Löseeinrichtung 3 schließt sich über eine Leitung 8 ein Extrusionswerkzeug 4 an, durch das die Spinnlösung über einen Luftspalt in ein Fällbad 5 extrudiert wird. Je nach Art der Beschaffenheit des Extrusionswerkzeugs und der folgenden Operationen können Fasern, Filamente, Folien oder andere Formkörper erhalten werden. Der so erhaltene Formkörper 6 wird über ein Abzugsorgan 7 einer Waschstufe 10 zugeführt, in der restliches Aminoxid aus dem Formkörper 6 ausgewaschen wird.

Erfindungsgemäß ist in der Leitung 8 zwischen der Löseeinrichtung 3 und dem Extrusionswerkzeug 4 ein Meßgerät 9 zur Messung einer nicht-optischen Eigenschaft, z.B. der Dielektrizitätskonstanten oder der Dichte der Lösung installiert. Das Meßgerät 9 liefert

ein temperaturkorrigiertes Signal an einen Mikroprozessor 12, der Abweichungen vom Sollwert der Lösung feststellt und Stellsignale über die Signalleitung 13 an das Dosierorgan 1<sup>a</sup> für den Zellstoff, die Signalleitung 15 an das Dosierorgan 1<sup>b</sup> für das Lösungsmittelgemisch und die Signalleitung 14 an die Löse- und Eindampfungseinrichtung 2 gibt.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, wird die Waschlösung aus der Waschstufe 10 über eine Leitung 24 dem Fällbadbehälter 5 zugeführt. Ein Meßgerät 11 in dieser Leitung stellt die Zusammensetzung der verbrauchten Waschlösung in der Leitung 24 fest und regelt über die Signalleitung 18 mit dem Mikroprozessor 16 das Ventil 17 für die Wasserzugabe zur Waschstufe 10. Die verbrauchte Fällbadlösung wird durch eine Leitung 19, die auch Reinigungseinrichtungen (nicht dargestellt) enthält, einer Eindampfstufe 20 zugeführt, in der die Lösung auf eine vorgegebene Aminoxid-Konzentration eingedampft wird. Die Konzentration der eingedampften Lösung wird durch Messung einer Eigenschaft mittels des Meßgeräts 21 und Ist-Soll-Vergleich durch den Prozessor 22 in ein Stellsignal umgeformt, das über die Signalleitung 23 zur Einstellung der Eindampfbedingungen der Eindampfstufe 20 dient.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, bei dem man

(a) Zellstoff und ein wasserhaltiges Aminoxid unter Bildung einer Suspension mischt,

(b) aus der Suspension unter Wasserverdampfung eine Celluloselösung bildet,

(c) die Celluloselösung durch einen Luftspalt in ein Fällbad extrudiert, das eine wässrige Aminoxidlösung enthält, und dort zu Formkörpern koaguliert,

(d) die Formkörper durch eine wässrige Waschlösung leitet, in der restliches Aminoxid aus den Formkörpern ausgewaschen wird, und

(e) wässrige Aminoxidlösungen aus den Stufen (c) und/oder (d) nach Konzentrierung in die Stufe (a) zurückführt,

wobei eine Eigenschaft der Lösungen gemessen und aufgrund des Meßwertes die Zusammensetzung der Lösungen geregelt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine nicht-optische Eigenschaft oder ein physikalisches Verhalten wenigstens einer der genannten Lösungen mißt und die Abweichung(en) des Meßwertes bzw. der Meßwerte von einem vorgegebenen Sollwert zur Regelung der Zusammensetzung(en) dieser Lösung(en) benutzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht-optische Eigenschaft der Lösung unter der Dielektrizitätskonstanten, der induktiven Leitfähigkeit, der Mikrowellenabsorption, der Dichte, dem Wassergehalt und der Ultraschallgeschwindigkeit auswählt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Lösung bei oder kurz vor oder nach der

Messung der Eigenschaft mißt und den Meßwert der Eigenschaft aufgrund der Meßtemperatur kompensiert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eigenschaft in-line mißt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Regelung der Lösungszusammensetzung in die Dosierung der Komponenten in Stufe (a), (c) oder (d) eingreift.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Regelung der Lösungszusammensetzung in die Betriebsbedingungen der Stufe (b) und/oder (e) eingreift.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit  
einem mit Dosierorganen (1<sup>a</sup>, 1<sup>b</sup>) bestückten Anmischeapparat (2),  
einer an den Anmischeapparat (2) angeschlossenen Löse- und  
Eindampfeinrichtung (3),  
einer an die Löse- und Eindampfeinrichtung (3) über eine  
Leitung (8) angeschlossenen Extrusionseinrichtung (4) mit einem  
nachgeschalteten Fällbad (5),  
wenigstens einem Waschbad, das eine verdünnte wässrige Amino-  
lösung enthält, und  
Einrichtungen zur Messung einer Eigenschaft der Lösung(en)  
zwecks Überwachung ihrer Zusammensetzung,

dadurch gekennzeichnet, daß in der Leitung (8, 19, 24) oder  
einem Behälter, die bzw. der die zu überwachende Lösung enthält,  
ein Gerät (9, 21, 11) zur Messung einer nicht-optischen Eigenschaft  
der Lösung angeordnet ist, und daß das Meßgerät zusammen mit vor-  
geschalteten Dosierorganen (1<sup>a</sup>, 1<sup>b</sup>; 17) oder Eindampfeinrichtungen  
(3; 20) Regelkreise (13; 14, 15; 18; 23) für die Regelung der Lösungs-  
zusammensetzung bildet.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät (9, 11, 21) ein Gerät zur Messung der Lösungstemperatur und eine Temperaturkompensation des Meßwerts des Geräts umfaßt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, bei dem man (a) Zellstoff und ein wasserhaltiges Aminoxid unter Bildung einer Suspension mischt, (b) aus der Suspension unter Wasserverdampfung eine Celluloselösung bildet, (c) die Celluloselösung durch einen Luftspalt in ein Fallbad extrudiert, das eine wässrige Aminoxidlösung enthält, und dort zu Formkörpern koagulierte, (d) die Formkörper durch eine wässrige Waschlösung leitet, in der restliches Aminoxid aus den Formkörpern ausgewaschen wird, und (e) wässrige Aminoxidlösungen aus den Stufen (c) und/oder (d) nach Konzentrierung in die Stufe (a) zurückführt, wobei eine Eigenschaft der Lösungen gemessen und aufgrund des Meßwertes die Zusammensetzung der Lösungen geregelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man eine nicht-optische Eigenschaft oder ein physikalisches Verhalten wenigstens einer der genannten Lösungen mißt und die Abweichung(en) des Meßwertes bzw. der Meßwerte von einem vorgegebenen Sollwert zur Regelung der Zusammensetzung(en) dieser Lösung(en) benutzt. Das Verfahren erlaubt eine genaue Überwachung der Zusammensetzung der Extrusionslösung.

